

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 666.295

МАТКАРИМОВ ЗАЙНОБИДДИН ТУРДАЛИЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКОЙ ПОЛОВОЙ ПЛИТКИ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО
СЫРЬЯ**

Специальность: M522902 " Химическая технология керамики и огнеупоров"

ДИССЕРТАЦИЯ

для получения степени магистра

по химической технологии керамики и огнеупоров

Научный руководитель

для защиты

д.т.н., проф. Арипова М. Х.

Диссертация рассмотрена на заседание

кафедры "Технология силикатных

материалов" и рекомендовано к защите

"_19_"_мая_2011г.

Заведующий кафедрой

д.т.н., проф. Арипова М. Х.

Декан ТНВ

к.т.н., доц. Исмаилова Л.А.

ТАШКЕНТ-2011

О Г Л А В Л Е Н И Е

В В Е Д Е Н И Е	3
------------------------------	---

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Перспективы использования природных ресурсов в керамической промышленности Республики Узбекистан.....	6
1.2. Основные факторы, влияющие на эксплуатационные свойства половых плиток скоростного обжига.....	8

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Методы исследования и аппаратура.....	23
2.2 Физико-химические процессы при спекании керамических масс.....	25

ГЛАВА III. ПОЛУЧЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛОВЫХ ПЛИТОК

3.1 Разработка керамических масс для половой плитки.....	30
3.2 Механизм формирования половых плиток при скоростного режима обжига.....	38

ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК

4.1.	Разработка технология получения керамических плиток.....	51
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	58
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	60
	СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	68

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проведения данного исследования. Разработка эффективных составов половой плитки для скоростного обжига на основе местных сырьевых материалов. позволит удовлетворить потребности народного хозяйства в дефицитной продукции, значительно снизить материальные и энергетические затраты при производстве изделий.

Производство керамических плиток внесено в «Перечень проектов локализации производства новых видов готовой продукции, частей и комплектующих к ним», который утвержден Постановлением Кабинета Министров Республики Узбекистан № 18 от 14.01.2004 г. (с изменениями в соответствии Постановлениями КМ РУз № 447 от 24.09.2004 г. и № 620 от 30.12.2004г.).

Технологические возможности более широкого использования нового природного и техногенного сырья в производстве новых керамических материалов далеко не исчерпаны, однако их освоения не происходит, что в значительной степени обусловлено недостаточной изученностью твердофазных процессов, протекающих при их термической обработке.

К одному из путей регулирования структуры и физико-химических, а также технических свойств керамических материалов относится изменение состава массы за счет использования новых недефицитных сырьевых материалов.

В связи с этим разработка половой плитки на основе местного сырья является актуальной проблемой в силикатной промышленности.

Научная новизна. - Впервые на основе местных сырьевых материалов синтезированы керамические массы для получения светло кремовый половой керамических плиток.

- Синтезированы масс для производства половых керамических плиток на основе местных сырьевых материалов при температуре 1050°С для скоростного режима обжига

- установлены закономерности оптимальных составов и условий синтеза керамических материалов с требуемыми физико-техническими характеристиками

- исследовано механизм формирования структуры и особенности фазового состава половых плиток изучали

Цель работы. Разработка половой керамических плиток на основе местных сырьевых материалов

- выбор оптимальных составов и технология получения половой плиток на основе местных сырьевых материалов.

Практическая ценность. В результате исследований разработаны составы для производства половой керамических плиток на основе местных сырьевых материалов при температуре 1050°С для скоростного режима обжига.

- Разработаны половой керамических плиток на основе местных сырьевых материалов при температуре 1050°С для скоростного режима обжига.

- Использование разработанных половой керамических плиток на основе местных сырьевых материалов даст возможность перейти на производство скоростного обжига, что является важной народнохозяйственной проблемой.

Объект исследования - керамических половой плитки

Апробация работы – 1. «Умидли кимёгарлар-2009» Научно-технической конференции молодых ученых: докторантов, аспирантов, научных сотрудников и студентов бакалавриата и магистратуры. Ташкент-2009, Том 1, С.142-143.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы из 68 наименований. Работа изложена на 63 страницах компьютерного текста, включая 8 таблиц и 8 рисунков.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Перспективы использования природных ресурсов в керамической промышленности Республики Узбекистан

Предварительная проработка проекта Программы по реализации важнейших приоритетных проектов, направленных на модернизацию, техническое и технологическое обновление и кардинальное повышение конкурентоспособности и рост экспортного потенциала экономики, показывает, что этот проект может включить в себя около 300 инвестиционных проектов в топливно-энергетической, химической и нефтегазоперерабатывающей, металлургической отраслях, легкой и текстильной промышленности, промышленности строительных материалов и машиностроении и других отраслях экономики на общую сумму свыше 24,0 млрд. долларов США, из них проекты нового строительства — около 18,5 млрд. долларов, проекты модернизации, реконструкции, технического и технологического перевооружения — примерно 6,0 млрд. долларов. [1]

Наряду с этим особое внимание должно быть обращено на дальнейшее развитие производства, прежде всего в легкой, текстильной и пищевой промышленности, по более углубленной переработке хлопка-волокна, другой сельскохозяйственной продукции и сырьевых ресурсов, промышленности строительных материалов, организацию выпуска готовой качественной продукции, пользующейся устойчивым спросом.

Отличительная особенность нашей инвестиционной стратегии состоит в том, что приоритет отдается инвестиционным проектам, направленным на создание новых высокотехнологичных производств, оснащенных передовой технологией и обеспечивающих глубокую переработку наших сырьевых

ресурсов, увеличение экспортного потенциала страны, создающих новые рабочие места.[2]

По данным Госкомитета РУз по статистике доля строительных материалов, в том числе половых плиток по всей республике от общего объема промышленной продукции составило следующее (табл. 1.): [3]

Производство промышленной продукции по отраслям

табл. 1

Отрасль	Январь-декабрь 2005г.	январь-декабрь 2006г.	Январь-февраль 2007г.	в % к январь-февралю 2006г.
Строительные материалы, млрд. сум	587,24	112,2	91,0	108,3
В том числе: Керамические плитки, тыс.м ²	декабрь 24,6	январь-декабрь 215,0		112,6

В республике существуют три производителя керамической плитки, это – ОАО «ТашКСМ» (г.Ташкент), СП «Агрокерамика» (поселок Бинокор, Таш.обл.) и ООО «Минокор» (Бухарская обл., г.Каган).

ОАО «ТашКСМ» имеет две производственные линии: реставрированная линия 550-М (Россия) мощностью 250 тыс. м²/год, и линия «Siti» (Италия) мощностью 400 тыс. м².

На СП «Агрокерамика» установлена линия «Velko» (Италия) мощностью 400 тыс.м²/год, которая запущена в производство в 2003г.

В ООО «Минокор» функционирует конвейерная линия по производству керамических плиток итальянской фирмы «Siti» мощностью 360 тыс. м²/год, запущенная в 1994 г. Технологическое оборудование данного производства в настоящее время находится в изношенном состоянии, особенно это касается прессов «Magnum».

1.2 Основные факторы, влияющие на эксплуатационные свойства половых плиток скоростного обжига

Скоростной обжиг на поточно-конвейерных линиях, в 50-100 раз сокращающий длительность обжига по сравнению с туннельными печами, требует выполнения ряда условий: максимальная температура обжига не должна превышать 1100 °С; состав массы должен быть таким, чтобы скорость перехода отформованного сырого материала из твердого в спеченное состояние превышала те же параметры обжига обычных керамических масс. Реакции, обеспечивающие формирование структуры плитки должны сдвигаться в область более низких температур. Процессы кристаллизации и стеклообразования, а также формирования пор, должны ускоряться. Это требует использования интенсификаторов спекания для снижения температуры обжига, вследствие чего массы становятся многокомпонентными.

Свойства изделий из керамических масс скоростного обжига различного назначения регламентированы ГОСТ 6141-91, ГОСТ 6778-80 и

ГОСТ 13996-84 и O'zDSt 823-97. Так, водопоглощение плиток для внутренней облицовки стен не должно превышать 16%, термостойкость 125 °С, а для плиток высшей категории качества – 150 °С, плитки для полов должны иметь водопоглощение не выше 5 % и потерю в массе при истирании не более 0,07 г/см².

Как известно, добавка щелочных, щелочноземельных оксидов и их смесей снижает температуру образования жидкой фазы, что очень существенно для скоростного обжига. Щелочноземельные оксиды интенсивнее действуют на процесс образования высокотемпературных кристаллических фаз. [4-5]

Исследования показали, что при введении щелочных оксидов в каолиновые и каолино-монтмориллонитовые глины процесс кристаллизации кристобалита тормозится или прекращается вообще, температура образования муллита снижается вследствие снижения температуры появления расплава и образования в нем связей Si - O - Al. Эти связи тормозят построение кристаллической решетки различных модификаций кремнезема в кристобалит. Наоборот, щелочноземельные оксиды переводят Al₂O₃ в AlO, связи Si - O - Al в расплаве имеются в небольшом количестве, что способствует превращению кремнезема в кристобалит [6-8].

Введение комплексных добавок ведет к значительному увеличению прочности изделий, интенсифицирует процессы фазообразования керамических материалов [9].

В большинстве случаев при переработке шламов удается получить металл довольно низкого качества [10], т.к. обычно это многокомпонентные системы. Извлечение целого ряда металлов из сложных по составу смешанных шламов приводит к резкому удорожанию процесса и

становится экономически нецелесообразным. При переработке гальванических шламов в утилизируемые продукты практически всегда присутствуют операции обезвоживания, поскольку исходные отходы содержат до 99 % воды.

В этом случае резко (в 5-10 раз) сокращается общий объем вывозимых отходов, упрощается операция перевозки, резко снижается возможность разгерметизации хранилищ, существенно уменьшается экологическая опасность [11-14].

Наиболее приемлемым в настоящее время решением проблемы утилизации осадков гальванического производства является их использование в строительной промышленности [15-16].

Использование твердых отходов гальванических производств в качестве добавок при производстве строительных материалов имеет ряд положительных факторов [17-20]:

- сокращается количество основного сырья на выпуск единицы продукции;
- увеличивается количество выпускаемых изделий;
- улучшаются технологические качества;
- освобождаются площади, необходимые для складирования и захоронения отходов;
- решаются вопросы охраны окружающей среды.

По химическому составу гидрооксидные осадки гальванических производств довольно близки к составу красnojгущихся глин, применяемых при производстве красного кирпича. Согласно разработанной технологии, образующиеся в гальваническом производстве шламы, содержащие ионы тяжелых металлов, после дегидратирования до 60-80 %-ной влажности, добавляют в количестве до 5% в глину, предназначенную для изготовления кирпича, на стадии гомогенизации

сырьевой массы. Добавка не оказывает токсичного действия и не уменьшает прочность кирпича [21].

Наличие в шламе оксидов железа (FeO и Fe_2O_3) способствует в присутствии щелочей, вносимых вместе с исходным сырьем, образованию дополнительного количества расплава, а также повышению степени спекания [23-25].

Присутствие FeO способствует также кристаллизации гематита и муллита, что значительно повышает прочность полученных изделий, создает армированную структуру и снижает деформацию. Кроме того, наличие железа в виде Fe_2O_3 уменьшает вероятность образования черной сердцевины.

Однако, гальванические шламы нельзя рекомендовать в качестве основного компонента керамической массы. На умереннопластичную глину гальванический шлак оказывает следующее воздействие: при дозе выше 3% наблюдается резкий спад прочности и плотности полученной керамики. При введении осадка в количестве 1-3 % улучшается формуемость массы, снижается период релаксации, увеличивается эластичность. Дальнейшее увеличение дозы шлама нецелесообразно, так как масса переходит в псевдопластическое состояние.

При полусухой подготовке масс рекомендуется использование добавки в виде пасты. При пластическом способе во избежание переувлажнения сырьевой смеси целесообразно организовать приготовление добавки в виде порошка [26].

Проведенные исследования показали, что железосодержащие шламы гальванических производств могут служить в качестве добавок при производстве стеновых керамических изделий [27].

Гальванические шламы могут быть утилизированы в составе цементно-известковых растворов, бетонов, асфальтовых покрытий. При этом дополнительно достигается повышение прочности изделия, снижение расхода цемента и надежное связывание тяжелых металлов [28].

Как указывают авторы [29-30] одним из перспективных методов утилизации гальванических шламов является использование их в качестве добавок при изготовлении облицовочных плиток. При этом следует отметить, что известен ряд составов глазурей, в которых использовано различное сырье с большим содержанием оксидов железа с целью получения окрашенного покрытия.

В работах [31] были изучены влияние гальванического шлама и отходов активного ила на оплавление, глянец и величину диффузного отражения декоративных глазурей керамических облицовочных плиток с целью замены дефицитных пигментов, уменьшения расхода фриттованной глазури. Для экспериментальных исследований было выбрано глазурное покрытие на основе фритты В-2а (химический состав: SiO_2 - 40,8 %; Al_2O_3 - 6,1 %; RO - 8,6 %; N_2O - 6,2 %; ZnO - 5,5 %; Na_3AlF_6 - 6,1 %; B_2O_3 - 17,3 %; Fe_2O_3 - 0,3 %).

В качестве добавок использовали шлам гальванического цеха, содержащий: Cr^{3+} -3,5 %; Fe^{3+} -64 %; Ni -2,6 %; зольность-65,4 %; а также ил, имеющий состав: Fe^{3+} -31 %, Ni -13 %, Cr^{3+} -2 %, зольность -58,9 %.

Исследования фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5. Установлено, что шлам состоит, в основном, из δ - и γ - FeOOH –оксид - гидроксида железа. При прокаливании шлама при температуре обжига плиток, то есть при 900°C , обнаружены дифракционные максимумы, которые можно отнести к Fe_3O_4 . Отработанный активный ил содержит гидроксиды железа и никеля,

после прокаливания появились отражения, которые можно идентифицировать как NiFe_2O_4 - никелевую шпинель.

Увеличение концентрации шлама свыше 10-15% приводит к ухудшению глянца образцов. При этом введение шлама позволяет получить несколько большее значение глянца. Величина диффузного отражения возрастает при увеличении концентрации шлама и уменьшается при добавлении ила, что, по-видимому, связано со значительно большим содержанием соединений железа, никеля, хрома в шламе.

Фирма Euromeccanica разработала технологию Fresh-Color, обеспечивающую измерение и регулирование параметров краски для декорирования плиток печатью через сетку. Технология обеспечивает постоянный КПД процесса печати независимо от окружающей атмосферы. Постоянно осуществляется мониторинг температуры, плотности и цвета, которые автоматически корректируются в соответствии с предварительно заданными оператором параметрами.[32]

Исследованы фазовые превращения, происходящие при обжиге глины Бускульского месторождения, гранодиорита Северского месторождения и фельзита Покровского месторождения и смесей глины с гранодиоритом и фельзитом в различных соотношениях.

Методом количественного рентгенофазового анализа установлено изменение содержания кристаллических фаз (кристобалита, муллита и кварца) в исходных материалах и смесях в процессе обжига. [33]

Патентуемая керамическая, масса включает, %: глина легкоплавкая 20-30; глина тугоплавкая 20-30, глинистые гравитационные отходы обогащения циркон-ильменитовой руды 27-47, известь 5-7, фосфогипс 5,8-7,6, хлорид кальция 0,2-0,4. Техническим результатом изобретения является повышение прочности изделий. [34]

Приведены характеристики огнеупорных глинистых материалов, проанализированы процессы, проходящие в исследуемых связующих при их термообработке. Приведены зависимости различных свойств опытных масс от типа и количества вводимого глинистого сырья.[35]

Рассмотрены [36] межфазные взаимодействия в композиционных материалах, адсорбционное и ионообменное взаимодействие на границе твердое тело—жидкость, твердофазный синтез материалов. Показаны возможности прогнозирования и улучшения свойств материалов, совершенствования технологических процессов.

Применение наносистемной парадигмы в строительном материаловедении может позволить поднять прогнозируемые свойства на качественно новый уровень, существенно сократим энерго- и материалоемкость при производстве строительных ком постов. При этом выделяются два основных подхода к идеологии наноразмерных технологий введение ("инкапсуляция") нанодисперсной составляющей, как компоненты минералогической системы "извне" на определенных этапах технико-генетической истории композитного материала или генерация ее в процессе сингенетических процессов формирования финальной структуры. Необходима отработка методологических и методических подходов к установлению степени воздействия кристаллохимических особенностей матричных и наноразмерных фаз на микроструктурные характеристики силикатных композиционных материалов.[37]

Представлены общие соображения об использовании наночастиц как структурных элементов синтезируемых твердофазных строительных материалов. [38] Примером практической реализации нанотехнологии к получению материалов с включенными наномасштабными элементами структуры может быть явление самоармирования цементного камня длинномерными кристаллами трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция. Известно, что ввиду относительно малого

содержания гипса (как правило, не более 5%) в цементе гидросульфат алюмината кальция достаточно быстро (в течение 14-28 сут) переходит из трехсульфатной. Формы в моносulfатную. Этот процесс сопровождается заменой игольчато-волокнистой формы пластинчато-призматической. Снижением положительной наноармирующей роли гидросульфат алюмината. Для сохранения во времени эффекта самоармирования кристаллами этрингита в цемент вводится дополнительное количество сульфатных ионов. При введении дополнительно 5% гипса от массы цемента критический коэффициент интенсивности напряжений.

Рассмотрена [39] практика применения литых изделий из металлических материалов, особенности производства каменного литья. его свойства, новые способы получения камнелитых изделий с повышенными свойствами, приведены планы выполнения экспериментов и компьютерные программы на языке Бейсик для выявления математических моделей при разработке новых составов каменного литья с требуемыми свойствами.

Изучено биовыщелачивание Fe. Al. Mg и некоторых других примесных минералов из кварцевого песка, состава (в %): SiO₂ 91,3- 92 7; Al₂O₃ 3.95-4.7; Fe₂O₃ 0,32-0,76; CaO 0.16; MgO 0,15-0.55; Na₂O 0.86-0.93; K₂O 1,32-1.43, микропримеси TiO₂, MnO и Cr (<0.1%). Режим биообработки: плотность пульпы 10%. pH 5-7, температура 24°C, продолжительность до 4 месяцев. Показано, что в сочетании с электромагнитной сепарацией бактериальный процесс позволяет снизить содержание Fe₂O₃ в песке до 0.02/..

При этом, скорость биорастворения Fe может быть повышена за счет добавок 9.10-антрахинона-2.6-дисульфоновой кислоты. [40-41]

Рассмотрены разделы физической химии, имеющие наиболее важное значение при подготовке специалистов в области строительства и

производства строительных материалов и изделий. Рассмотрены начала химической термодинамики, закономерности фазовых превращений, дано представление о термодинамике некоторых типов растворов. Большая часть материала посвящена поверхностным явлениям и свойствам дисперсных систем как основе технологических процессов производства строительных материалов и изделий. [42]

Изучены физ-хим и технол св-ва глин Гжельского месторождения.[43] Их можно рекомендовать как основной вид сырья для произв. гончарно-майоликовых изделий, керамич. плиток, черепицы, художественной керамики, изразцов и др.

Глаукоитсодержащие породы (ГСП) широко распространены в Юго-Зп части Республики Татарстан. Специфич особенности минералов группы глауконита (высокое содержание железа — до 28%, MgO — до 4-5%, K₂O — до 9.5%) представляют интерес с точки зрения вовлечения ГСП в производство строительных материалов как в качестве добавок, так и в качестве индивидуальных компонентов различного назначения (пигменты, плавни, термостабилизаторы для полимеров, эмали и ангобы для керамики и т. п.) Проведены предварит испытания ГСП Сюндюковского месторождения в сочетании с местными глинами. Прочностные химические, а также водопоглощение и коэф. размягчения образцов преимущественно имеют тенденцию к снижению с увеличением доли ГСП. с появлением положит экстремальных отклонений в области 5%-ной конц-ии и в большей степени эти отклонения проявляются при более высокой т-ре обжиг.[44]

Приведены план произ-ва, паспортные данные оборудования технол переделов, а также описание 5-летних итогов модернизации произ-ва неглазурованных керамич. плиток и дальнейшие перспективы произ-ва. связанные с требованиями рынка сбыта на фирме DE BYLANDT в г

Толкамер (Нидерланды) В наст. время фирма ежегодно реализует на рынке 60 млн шт. высококачеств. плиток Formbak. Большие инвестиции в производство плиток вкладывают ведущие фирмы мира получение и обработка сырья (HANDLE), формование (DE BOER) автоматич. Садка. сушка, обжиг и контроль (KELLER)[45]

Фирма Nabertherm разработала [46] конструкцию лаб. печи LS 12/13 для моделирования процесса ускоренного обжига керамич. облицовочных плиток. Печь с размером камеры 350x350x40 мм имеет нижние и верхние электрич. нагреватели, позволяющие достигать макс. т-ры 1300°C за примерно 14 мин (скорость нагрева 90 К мин), охлаждение производится сжатым воздухом, позволяющим снижать т-ру с 1300 до 300°C за 20 мин.

Печь оборудована спец регулятором т-ры. обеспечивающим возможность очень точного поддержания заданного т-рного режима.

Приводятся данные о произ-ве керамики в Испании, [47] занимающей 10-е место в мире, с 1992 по 1997 гг., экспорту за этот же период, рынкам сбыта, преимуществам по сравнению с Италией, импорту. Перечисляются основные страны экспорта исп. продукции, среди к-рых первое место занимает США, последнее — Израиль. Цифры по экспорту приведены в динамике с 1993 по 1997 гг. Приводятся данные о прогрессивных способах произ-ва. Затронут и экологич. аспект. Это снижение выбросов СОг. Затронут и экологич. аспект. Это снижение выбросов СОг- Также рассматриваются основные тенденции в изменении продукции: увеличение формата плиток, увеличение мех. прочности половых плиток, разнообразие декорирования и др.

Патентуются составы массы для произ-ва керамич. плиток, особенно стеновых плиток, из материалов, включающих гранит, песок, глину, известняк и слюду. Состав массы (в масс.%): SiO₂ 55,8-63,5; Al₂O₃ 15,6-

16,4; K₂O 2,22-2,66; Na₂O 0,51-1,32; CaO 6,13—6,31; MgO 0,5-0,6; потери при прокаливании 6. Масса может включать (в мас.%): песок 5—50, глину 60, известняк 5—15 и гранит 5-40. [48]

Показана [49] целесообразность применения пресс-форм из углерод-углеродных композиц. материалов для высокот-рного гор. прессования керамич. композитов. При этом повышается эффективность использования рабочего пространства установок гор. прессования, обеспечивается надежность работы и многоразовое применение пресс-инструмента, улучшаются физико-хим. св-ва получаемых материалов вследствие увеличения давл. прессования, уральский гос. техн. ун-т, г. Екатеринбург.

В апреле 1998 г. в Fiorano Modenese запущен в произ-во ультрасовременный з-д, способный производить в год 120 тыс. т "выветренных" материалов и 1,5 млн. т различных смесей сверхвысокого кач-ва. Площадь з-да составляет 21 тыс. м². Складские помещения включают 16 силосных башен для хранения сырья для произ-ва фарфоровых тонкокаменных изделий и 16 башен для произ-ва изделий однократным обжигом. З-д управляется с помощью компьютера, полностью автоматизирован и является уникальным в мире, поскольку на з-де происходит обработка сырьевых материалов, поступающих из различных стран 5 континентов. [50]

Предлагается глава отчета Assopiastrelle — ассоциации производителей керамич. плитки "Плитка и энергия: база данных по энергопотреблению в произ-ве керамич. плитки в Италии", представленного на конгрессе SIMCER, посвященном рациональному использованию энергии в произ-ве керамич. плитки. В главе рассматриваются технологии, нацеленные на снижение энергопотребления на каждой фазе произ-ва: сухая грануляция, непрерывное мокрое измельчение, отдельное измельчение материалов с различным

твердостью и плотностью, применение переменной скорости вращения мельницы с применением частотного вариатора, гидравлич. прессование, прессование-глазурирование. быстрая сушка, скоростной обжиг в роликовых печах и др. [51]

Рассмотрены [52] преимущества использования горной породы габбро, богатой оксидами кальция и магния в производстве керамич. облицовочных плиток вместо сырьевых материалов, содержащих карбонаты кальция и магния. Показано, что при доп. введении боя облицовочных плиток и повышении вязкости шликера можно улучшить качество изделий и осуществить переход на одностадийный обжиг глазурированных плиток.

Показана возможность [53] использования отходов хим. водоочистки электростанций, в которых содержание CaO составляет 42-45%, а кальцит находится в тонкодисперсном состоянии. Отход обладает повышенной реакц. способностью. Термографич. методами установлено, что процесс декарбонизации шламовых отходов протекает при 900-920°C, что дает возможность получать керамич. черенок с полностью сформировавшимися крист. фазами при т-рах обжига 920-950°C даже при скоростном обжиге. Введение шламовых отходов электростанций в количестве 20-30% позволяет улучшить эксплуатац. свойства некоторых видов керамич. изделий, в частности термостойкость облицовочной плитки за счет формирования в черенке хорошо развитой мелкой пористости.

Исследованы минералогич. и хим. составы отвальных пегматитов и "хвостов" обогащения АО "Молибден". С применением пегматитов в количествах 15-45% разработаны составы фасадной и облицовочной плитки с т-рой обжига 1050-1070°C, плитки для пола с т-рой обжига 1090-1100°C по технологии скоростного обжига в конвейерных печах и низкотемпературные малокомпонентные составы санитарно-строит. керамики. Т-ра

обжига фаянса 1070- 1100°C, время обжига 10-14 ч. С использованием тонкомолотого песка в количествах 25-50% разработаны составы облицовочных плиток разного назначения. С применением песка в естественном состоянии без дополнит, измельчения в количествах 10-25% разработаны составы черепицы с т-рой обжига 950-1050° С. [54]

Исследованы процессы спекания, [55] фазообразования и свойства облицовочных плиток разного назначения, получаемых методом полусухого прессования по режиму скоростного обжига в конвейерных печах из масс, содержащих туфы Иткульского месторождения (Хакассия). Порода состоит из оксидов кремния (44,54%), кальция (16,7%) и алюминия (9,6%) и содержит минералы кварц, кальцит, анортит. В качестве пластичных компонентов использованы местные каолинит-монтмориллонитовые и монтмориллонит каолинитовые глины. Установлено отощающее действие туфов при обжиге вплоть до 1000°C. Проявление и интенсификация флюсующего действия туфов происходит только в присутствии стеклобоя. Оптим. количество туфов в массах составляет 10- 30%, стеклобоя тонкомолотого (остаток 2% на сите №0063) — 3-5% или грубомолотого (остаток 15% на сите N«008) — 8- 15% Т-ра обжига фасадной и облицовочной плитки 1050-1070°C,

Описывается разработанный обществом SYSTEM пропс LAMINA для получения керамик. плиток размерами до 270x90см и толщиной не более 3 мм с функциональными и эстетик. характеристиками, превышающими каменнофарфоровые изделия. В соответствии с процессом глиняная масса без спец. добавок атомизируется, прессуется прессом 1200 т, термообрабатывается электропечи при т-ре 1250° С. Плиты предназначены для внешней и внутренней облицовки стен. Идеально ровные и гибкие они позволяют получать композит. материалы с прекрасными эстетич, мех., хим. и структурными характеристиками. В частности из них можно

изготавливать вентилируемые стены 5 раз более легкие, чем стены из классич. плиток, а также огнестойкие стены. [56]

На последнем международном салоне CEVISAMA 2001 faa 150 предприятий Испании, производящие керамич. плитку, арф ставили свою продукцию. В связи с чем приводятся дамки* а производству, экспорту, внутреннему рынку, новым праияр тмим Испании. Рассматриваются также последние тендемри области разработок керамики. Е. Е. Паям! [57]

R A K Ceramics заказала новую линию по производству мич плитки размерами 10x10 см и 20x 20 см. Линия будет установлено к концу лета, а ее пуск намечен на конец 2001 |

Предлагается способ нанесения на керамич , мраморные и др. плитки ПК. сущность жоторого заключаются в том. что на ПВ плиток приклеится шаблон, закрывающий участки ПВ. к-рые должны оставаться свободными от ПК. гатям на ПВ наносятся первой слой ПК, на него второй слой, частицы которого должны протекать в материал первого слоя и после затвердевания слоев шаблон удаляется. Первый слой толщиной 0,1-3 мм представляет собой прозрачный лак типа пантихрома. второй слой — кварцевую муку или порошок цветного стекла с размером частиц 0,1- 0.25 мм. При необходимости ПК после снятия шаблона может подвергания дополнит. обработке — шлифованию или полированию. [58]

Выводы по главе

1. Интенсивное развитие техники ставит перед исследователями задачу создания новых материалов, способных работать в условиях высоких температур, агрессивных сред и абразивного износа. Важными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, являются их доступность и экономичность. Наиболее полно удовлетворяют этим

требованиям керамические материалы, получаемые на основе различных местных минералах.

2. В Узбекистане велись и ведутся отдельные исследования по монокоттурный обжиг получению керамических половых плитки технического назначения, которые до настоящего времени не привели к созданию производства по выпуску керамических изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Методы исследования и аппаратура

Определение гранулометрического состава сырьевых материалов.

Глинистые породы, а также измельченные другие керамические сырьевые материалы и массы состоят из отдельных составных частей различной величины, формы и состава.

подавляющее большинство минеральных сырьевых материалов обычно являются полидисперсными. Характеристику, выражающую зависимость количества частиц от их размера, называют гранулометрическим или зерновым составом материала. Основная задача анализа – определение количественного содержания частиц разных размеров в процентах от веса исследуемой пробы, что характеризует гранулометрический (зерновой) состав глинистой или другой используемой породы.

Например, от гранулометрического состава зависят такие важные характеристики свойств глинистого сырья, как пластичность, сопротивление сдвигу, усадка, набухание и т.д. Методы анализа гранулометрического состава основаны на различных принципах: определения размеров зерен под микроскопом, разделения на ситах, набухания, оседания, в спокойной и движущейся воде под действием силы тяжести или центробежной силы.

Наиболее простым и широко используемым методом определения гранулометрического состава является ситовый анализ, где используется набор сит с разными диаметрами отверстий. Принцип этого метода состоит в нахождении количества материала, задерживаемого ситами с отверстиями известного различного размера. Международной системы сит не существует, поэтому в разных странах имеются свои наборы сит.

Образцы керамических материалов, обожженные при различных температурах обжига как правило, подвергаются ряду испытаний. Нами все испытания проводились в лабораторных условиях согласно ГОСТ 27180-86 (СТ СЭВ 4870-84).

Определение воздушной усадки. В процессе сушки керамических материалов их объем сокращается, т.е. происходит усадка. Величина воздушной усадки прямо пропорциональна пластичности, и по ее значениям косвенно можно судить о сушильных свойствах керамической массы. Чем больше величина усадки, тем чувствительнее масса к сушке. Определение воздушной усадки также необходимо для расчетов размеров форм в заводской технологии.

Воздушную (линейную) усадку определяли по изменениям линейных размеров образцов после сушки. Определение усадки производили на плиточках размером 50x50x5 мм. Для производства замера на отформованных образцах по двум диагоналям наносились метки через 50 мм.

Вычисление линейной усадки l_B производилось по формуле

$$l_B = \frac{d_1 - d_2}{d_1} * 100 \% \quad (2.1)$$

где:

d_1 – расстояние между метками на отформованных образцах, мм;

d_2 – расстояние между метками на образцах после сушки, мм

Обожженные образцы подвергались следующим испытаниям: определению огневой и общей усадки, водопоглощения, интервала спекания, термического коэффициента линейного расширения и т. д.

Определение общей и огневой усадки. Общую и огневую усадки определяли по изменениям линейных размеров образцов после обжига на тех же, что и для воздушной усадки плиточках размером 50x50x5 мм с

усадочными метками по диагоналям образца. Общую и огневую усадки рассчитывали по формулам:

$$l_{\text{общ}} = \frac{d_1 - d_3}{d_1} * 100 \% \quad (2.2)$$

$$l_{\text{огн}} = \frac{d_2 - d_3}{d_2} * 100 \% \quad (2.3)$$

где:

d_1 – расстояние между метками на отформованных образцах, мм;

d_2 – расстояние между метками на образцах после сушки, мм;

d_3 – расстояние между метками на образцах после обжига, мм.

2.3 Физико-химические процессы при спекании керамических масс

Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). В процессе обжига в результате физико-химических процессов глины претерпевают различные объемные и линейные изменения (усадку, расширение). Определение предназначено для подбора масс и глазурей при изменении технологических параметров. Образец высушивали в течение 1 ч при температуре 105-110 °С, после чего помещали в эксикатор для остывания до температуры помещения. После этого штангенциркулем измеряли длину образца. Изучение теплового изменения образцов из глин производили на кварцевом dilatометре. В основу работы положена большая разница расширения керамического черепка и плавленного кварца (коэффициент расширения кварца в 10 раз меньше коэффициента расширения керамического черепка). Образец помещали в кварцевый dilatометр и нагревали со скоростью подъема температуры 5 °С в минуту до 600 °С. Изменения длины образца записывали с погрешностью не более 0,001 мм.

Температурный коэффициент линейного расширения α вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta t} + \alpha' \quad (2.4)$$

где: l_0 – исходная длина образца, мм;

Δl – изменение длины образца, мм;

Δt – интервал температур, С

α' – поправка на расширение кварцевого стекла трубки дилатометра в интервале от комнатной температуры до 600 °С .

Результат расчета для образцов округляли до $0,1 \cdot 10^{-6}$ °С.

Температурный коэффициент линейного расширения вычисляли как среднее арифметическое результатов двух испытаний.

Способность материалов сопротивляться разрушающему действию напряжений, возникающих под влиянием внешних сил, определяет их прочность. Пределы прочности при сжатии и изгибе являются одними из основных технических характеристик обожженных керамических материалов.

Определение предела прочности при сжатии. Предел прочности при сжатии образцов определяли на гидравлических прессах мощностью 5-10 т. Величину предела прочности при сжатии определяли по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{F_{обр}} = \frac{F_{пор}}{F_{обр}}, \quad МПа \quad (2.5)$$

где: P - разрушающая сила, МПа;

$F_{пор}$ - площадь поршня пресса, см²;

$F_{обр}$ - первоначальная площадь образца, воспринимающая нагрузку, см²;

Предел прочности образцов принимают как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех кубиков на каждую температуру обжига.

Определение предела прочности при изгибе. Предел прочности образцов при изгибе измеряли на приборе Михаэлиса. Высушенный

(обожженный) образец устанавливали на две опоры лицевой поверхностью вверх и в середине образца прикладывали нагрузку. Нагружение испытуемого образца производили равномерно, без толчков до разрушения.

Нагрузку, зафиксированную при разрушении с погрешностью $\pm 2\%$, принимали для расчета предела прочности при изгибе.

Величину предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ в МПа определяли по формуле

$$\sigma_{изг} = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (2.6)$$

где P - нагрузка в момент разрушения образца, кг;

l - расстояние между опорами, см;

b - ширина образца, см;

h - наименьшая толщина образца без рифлений в месте излома, см.

Предел прочности при изгибе вычисляли как среднее арифметическое результатов испытаний трех образцов.

Определение водопоглощения. Водопоглощение обожженных образцов может служить как самостоятельной характеристикой керамического черепка, определяющей его пористость, прочность, так и величиной для изучения процесса спекания масс. Водопоглощение (в %) изделий характеризуется отношением веса воды, поглощенной в установленный срок при атмосферном давлении, к весу того же обожженного образца до насыщения водой. Испытание проводят на плиточках размером 50x50x5мм, обожженных при заданной температуре.

Образцы высушивали до постоянной массы при температуре $110 \pm 5^\circ\text{C}$, охлаждали и взвешивали с погрешностью не более 0,01г. Образцы помещали в сетчатую подставку так, чтобы они не соприкасались друг с другом. Подставку с образцами помещали в сосуд и заливали водой выше уровня образцов. Воду в сосуде доводили до слабого кипения и кипятили в течение 1

часа. В процессе кипячения воду доливали, чтобы образцы были всегда покрыты водой. Затем образцы оставляли в воде для охлаждения, после чего их вынимали из воды, вытирали мягкой тканью и взвешивали с погрешностью не более 0,01 г.

Водопоглощение W в процентах (по весу) вычисляли по формуле

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \times 100\% \quad (2.7)$$

где m_1 - масса образца после кипячения, г;

m - масса высушенного образца, г.

Результат расчета водопоглощения округлялся до первой значащей цифры после запятой. За результат принималось среднее арифметическое значение результатов испытаний трех отдельных образцов.

Исследование фазового состава проводили с помощью рентгенофазового анализа. Для съемки дифрактограмм пробу предварительно измельчали до размеров частиц 20 мкм. Препарат готовили на стеклянном диске диаметром 20 мм. Ионизационные рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-2, излучение Си α , скорость вращения счетчика 2 градуса в минуту. Для расшифровки рентгенограмм использовали таблицы межплоскостных расстояний Толкачева [59] и Гиллера [60]. Идентификацию полученных рентгенограмм производили с помощью рентгенографической американской картотеки [61], справочника Миркина [62] и Михеева [63]. Температурный коэффициент *линейного* расширения измеряли дилатометрическим методом в интервале температур 20-600°Г на юшрцоиом дилатометре ДКВ-4. Образцы перед испытаниями сошлифовышишь до рмчмороп 5x5x50 мм.

Электронно-микроскопический анализ осуществлен на электронном микроскопе ЭМБ-ЮОБР методом одноступенчатых угольно-серебряных и угольно-платиновых реплик. Предельное разрешение 0,7 нм.

Физико-химические свойства образцов. Механическая прочность определялась в соответствии с ГОСТ 473.6-81 и ГОСТ 473.8-81.

Температурный коэффициент линейного расширения определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 10978-83.

Плотность керамики определялась по ГОСТ 9553-74.

Определение химической устойчивости синтезированных веществ по отношению к Ш HCl, Ш NaOH и к воде осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 10134.1-82 - 10134.3-82; ГОСТ 473.1-81 - 473.3

Глава 3. Получение фазовый состав и структурные особенности половых плиток

3.1. Разработка керамических масс для половой плитки

Проблема повышения эффективности производства, улучшения качества продукции, снижение удельных норм расхода топливно-энергетических ресурсов приобретает в настоящее время исключительно актуальное значение. Эти задачи могут быть в значительной мере решены путем внедрения современных безотходных и энергосберегающих технологий, а также рационального использования местных сырьевых ресурсов.

Несмотря на значительное увеличение выпуска строительных материалов, потребности народного хозяйства в этих изделиях еще полностью не удовлетворяются, как по качеству, количеству, так и по ассортименту.

В связи с этим разработка составов масс велась в направлении использования местных сырьевых материалов химические составы которые приведены в Табл. 3.1.1

Таблица 3.1.1

Химические составы сырьевых материалов

Наименование сырьевого материала	Массовое количество оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	C ₂ O	Fe ₂ O ₃	п.п.п
Каолин АКТ-10	58,92	26,4	0,14	0,25	1,07	0,078	-	1,35	11,34
Кварц Майский	94,2	2,79	0,39	0,3	1,2	0,2	0,006	0,18	0,54
Пегматит Лолабулок	73,23	15,41	0,70	0,31	5,72	3,20	-	0,08	-
Стекло бой	73	1,88	6,00	4,00	1,00	14		0,12	-

Минералогический состав опытных керамических масс приведен в табл. 3.1.2.

Состав опытных керамических масс

№	Состав, вес. %			
	Ангренский втор. каолин	Пегматит Лолабулок	Кварц Майский	Стекло бой
1	45	25	15	15
2	42	38	10	10
3	35	35	15	15
4	40	40	10	10
5	18	50	24	8
6	20	45	20	15
7	50	30	10	10
8	51	20	20	9
9	41	40	14	5
10	37	35	18	10
11	40	35	10	15
12	50	30	10	10
13	43	30	12	15
14	30	43	15	12
15	45	26	14	15

Были приготовлены 15 опытных масс в лабораторных условиях. Обезвоживание шликерных масс при этом осуществлялось в лабораторной сушилке.

Приготовление керамической массы осуществлялось в шаровой мельнице до остатка 1-2% на сите № 006, влажность шликера составила 45-48%. Глинистые породы, а также измельченные другие керамические сырьевые материалы и массы состоят из отдельных составных частей различной величины, формы и состава.

подавляющее большинство минеральных сырьевых материалов обычно являются полидисперсными. Характеристику, выражающую зависимость количества частиц от их размера, называют гранулометрическим или зерновым составом материала. Основная задача анализа – определение количественного содержания частиц разных размеров в процентах от веса исследуемой пробы, что характеризует гранулометрический (зерновой) состав глинистой или другой используемой породы.

Например, от гранулометрического состава зависят такие важные характеристики свойств глинистого сырья, как пластичность, сопротивление сдвигу, усадка, набухание и т.д. Методы анализа гранулометрического состава основаны на различных принципах: определения размеров зерен под микроскопом, разделения на ситах, набухания, оседания, в спокойной и движущейся воде под действием силы тяжести или центробежной силы.

Наиболее простым и широко используемым методом определения гранулометрического состава является ситовый анализ, где используется набор сит с разными диаметрами отверстий. Нами для приготовления пресспорошка в лабораторных условиях были использованы номера ситы: №1, №0,5, №0,25.

После обезвоживания масс был приготовлен пресс порошок, который имел влажность 6-7%.

Параметры порошка из опытных керамических масс приведены в табл.3.1.3.

Влажность пресспорожка составило от 7,4 до 8,2 % Насыпной вес пресс порошка до 1,1 г/см³

Таблица 3.1.3

Параметры порошка опытных керамических масс

Индекс массы	Влажность пресс порошка, %	Насыпной вес пресс порошка, г/см ³	Грансостав порошка, %				
			Более 2мм	2-1мм	1-0,5мм	0,5-0,25мм	Менее 0,25мм
1	7,8	1,0	0,6	22	22,9	16,8	37,7
2	7,9	0,96	2,3	22,9	22,8	19,6	32,4
3	7,5	0,98	0,8	22	22,7	16,8	37,7
4	7,4	0,97	2,0	22,7	22,8	19,8	32,7
5	8,0	1,1	1,0	28,3	23,1	16,4	32,2
6	7,8	1,0	1,7	22	26,2	17,6	32,5
7	7,8	1,0	0,7	22	22,8	16,8	37,7
8	7,7	0,97	2,1	22,9	22,8	19,6	32,6
9	7,5	0,96	0,9	21,9	23,7	16,8	36,7
10	8,0	0,97	2,0	23,7	22,8	18,7	32,6
11	8,1	1,1	1,3	28,3	23,1	16,4	32,2
12	7,4	1,0	1,7	22	26,2	17,6	32,5
13	8,2	1,1	0,6	23	21,8	16,8	37,8
14	7,7	0,99	2	22,9	22,8	19,9	32,4
15	7,5	0,96	0,8	26	23,7	17,8	37,7

Затем полученных пресс порошков прессовали керамические образцы размером 40x40 мм и толщиной 6 мм.

Сушка отпрессованных керамических образцов осуществлялась в сушилке при температуре 100-120°C в течение 20 мин. Результаты приведены в табл. 3.1.4.

Плитки, отпрессованные из массы №2, №11 имели пониженную механическую прочность и термостойкость

Таблица 3.1.4.

Механическая прочность плиток

Индекс массы	Давление прессования по манометру, атм.	Предел прочности при изгибе, кг/см ²	
		После прессования	После сушки
1	115	6,5	16,6
2	100	4,4	6,0
3	100	7,0	14,5
4	115	6,9	14,3
5	100	7,1	14,2
6	100	7,0	11,2
7	115	4,5	6,6
8	115	4,4	6,4
9	115	7,0	14,4
10	115	6,9	14,3
11	100	7,1	14,2
12	100	7,0	11,2
13	100	7,0	14,2
14	115	6,8	15,0
15	115	7,1	6,0

Из приведенной табл. 3,2,4 видно, что самые хорошие результаты с высокой механической прочностью имеют образцы №1-16,6 кг/см², №13-14,2 кг/см², №14- 15 кг/см²

Обжиг керамических образцов осуществляли в силитовой печи.
Температура обжига составила 1000-1050 °С

Результаты по спеканию экспериментальных керамических масс приведена в табл. 3.1.5.

Физико-механические показатели обожженных при 1100 °С
образцов плиточных масс из композиции

№	Состав, вес. %				Общая усадка, %	Водопо- глоще- ние, %	Предел прочности при изгибе, МПа
	Ангренс -кий втор. каолин	Пегма- тит Лолабу лок	Кварц Майс кий	Стекло бой			
1	45	25	15	15	3,34	5,20	17,11
2	42	38	10	10	4,78	7,05	8,49
3	35	35	15	15	6,08	7,66	Трещины
4	40	40	10	10	4,41	8,54	8,03
5	18	50	24	8	4,68	6,32	16,17
6	20	45	20	15	5,12	6,48	Трещины
7	50	30	10	10	2,67	8,47	Трещины
8	51	20	20	9	2,88	8,31	10,96
9	41	40	14	5	2,94	6,46	15,30
10	37	35	18	10	4,77	7,84	15,54
11	40	35	10	15	4,04	5,68	9,48
12	50	30	10	10	4,37	6,18	16,04
13	43	30	12	15	5,28	4,83	16,95
14	30	43	15	12	3,46	4,67	17,10
15	45	26	14	15	4,52	5,90	11,22

Как видно из таблицы 3.2.5. физико-механические показатели обожженных при 1100 °С образцов плиточных масс имеют усадку от 3,34 - 5,28%; водопоглощение от 4,67- 8,54 %; предел прочности при изгибе от

8,03 – 17,11 МПа. Самые высокие физико-технические показатели имеют составы №1- общая усадка 3,34 %, водопоглощение- 5,2 %, Предел прочности при изгибе- 17,11 МПа. №13- общая усадка 5,28 %, водопоглощение- 4,83 %, Предел прочности при изгибе- 16,95 МПа. №14- общая усадка 3,46 %, водопоглощение- 4,67 %, Предел прочности при изгибе- 17,10 МПа.

Характеристика обожженных плиток .

Индекс состав	Температура	обжига	Водопоглощение	Усадка	Деформация, мм	Характеристика глазурного покрытия	Цвет черепка
1	2	3	4	5	6	7	8
ТашКС М	1050	1030	5,8	4,3	-1,0	Разлив Удовлетворит	красноватые
№1	1050	-	4,2	3,4	-0,5	Разлив Удовлетворит	Светлокремовый
№14	1060	-	3,5	3,9	-0,5	Разлив Удовлетворит	Светлокремовый

Керамические плитки из массы №8, №15 также имели низкие показатели термостойкости.

Термостойкие плитки были получены на основе массы №13, №1 а также из массы №14, №5. Плитки, полученные на основе керамической массы №1 по всем параметрам отвечает всем требованиям ГОСТа. В связи с чем нами выбраны составы керамической массы №1, №14.

Разработка эффективных составов половых плиток для скоростного обжига на основе местных сырьевых материалов позволит удовлетворить потребности народного хозяйства и дефицитной продукции, повысить производительность труда, значительно снизить материальные и энергетические затраты при производстве изделий.

3.2. Механизм формирования половых плиток при скоростного режима обжига.

Как известно, на свойства керамических изделий существенное влияние оказывает характер фазовых превращений, последовательность и вид образующихся кристаллических фаз, а также источники их образования.

Механизм формирования структуры и особенности фазового состава облицовочных плиток изучали с помощью рентгенофазового метода анализа на дифрактометре ДРОН-2, *Co*-анод $u=30$ кВ, $J=20$ мА, скорость детектора 2 град/мин; скорость диаграммной лент ~ 600 мм/час. ИСС (измеритель скорости счета) $1 \cdot 10^3$ постоянная времени $RS - 2.0$ сек. Щели $2 \cdot 6 \cdot 0,25$.

Плиточные массы характеризуется наличием анортито подобной и мулитовой кристаллических фаз а также неупорядочной аморфной части структуры. Образование анортита отмечается при 950 °С , при этом существенно повышается прочность образцов, упрочняется каркасно-матричная структура. Максимальное количество анортита фиксируется при $1000-1050$ °С. Для масс содержащих металлургический гранулированный шлак , характерно наличие монтичеллита, количество которого возрастает при температурах обжига $950-1000$ °С, а за тем несколько снижается. В массах, содержащих свыше 4 масс. % Fe_2O_3 в шихте выделяется также гематит.

Зависимости интенсивности выделения кристаллических фаз от температуры обжига для масс № 1, № 14 представлены на рис. 3.6

Микроструктура обожженных плиток, изготовленных из различных масс. Частицы, образующие материал, близки по размерам, форме и характеру сочленения. Они имеют преимущественно изометричную форму, часто характеризуется четкой кристаллографической огранкой. Эти частицы являются зернами глинистых минералов, которые в различной степени оплавлены и спечены между собой. Размер зерен и их конгломератов колеблется от 1 до 10 мкм. Зерна с четкими гранями, отдаленно напоминающие призматическую огранку, очевидно, можно отнести к анортитовой фазе. Остроугольные неправильной формы зерна принадлежат вероятно, кварцу. Как мелкие, так и крупные зерна прилегают друг к другу не плотно вследствие чего имеется большое количество различных по форме и размерам пор. Преобладающий их размер 1 мкм, минимальный -0,1 мкм, максимальный – 20 мкм.

Для плиточных масс характерно образование щелевидных пор с относительно равномерной и прямолинейной ориентацией, причем спекшиеся частицы здесь разделены порами типа каналов.

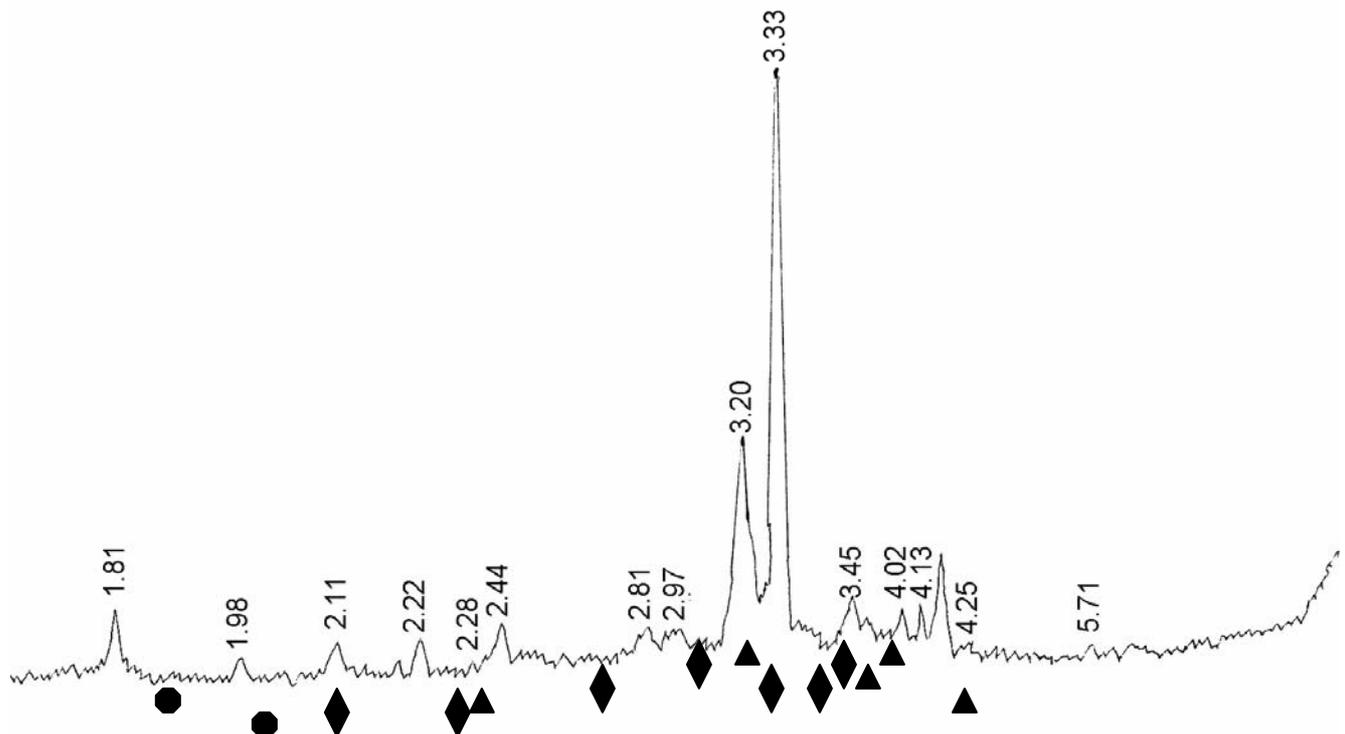


Рис.3.2.1. Дифрактограмма опытной массы М1 обожженной при 1000°С ▲ -кварц, ◆ - анортит, ● - ортоклаз

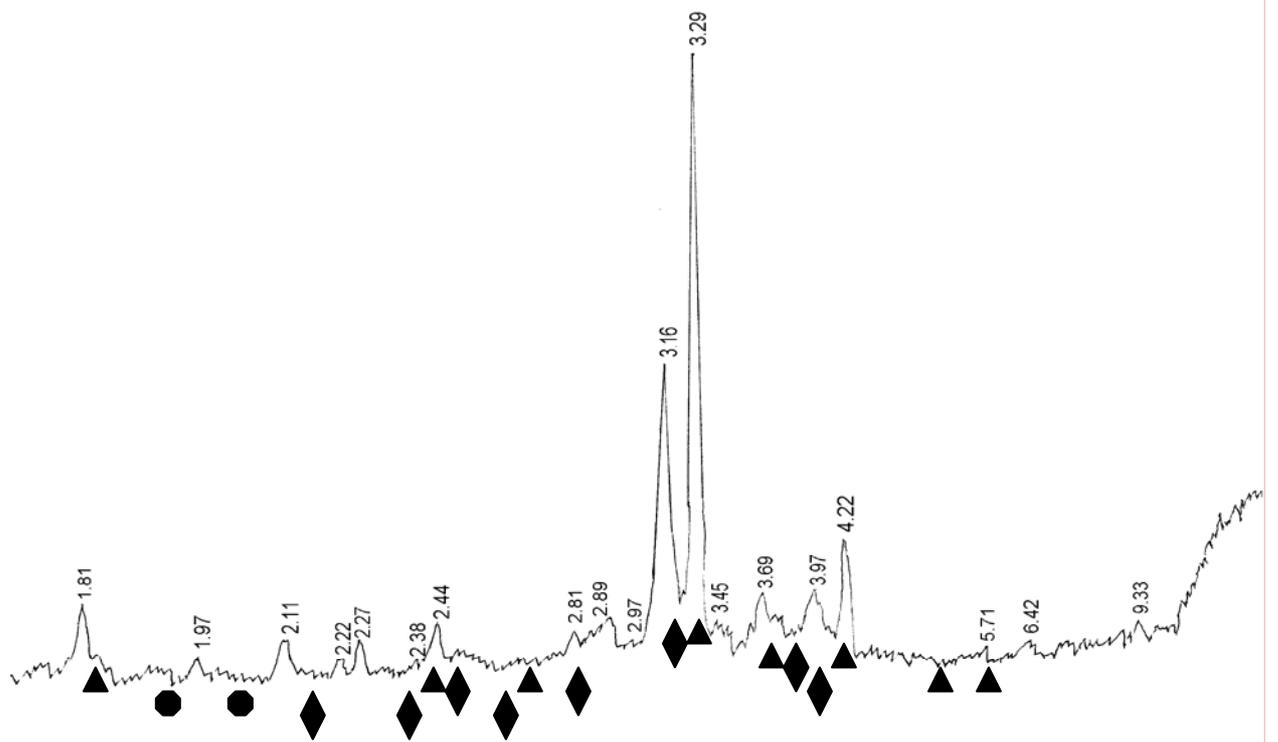


Рис.3.2.2. Дифрактограмма опытной массы М1 обожженной при 1050°С ▲ -кварц, ◆ - анортит, ● - ортоклаз

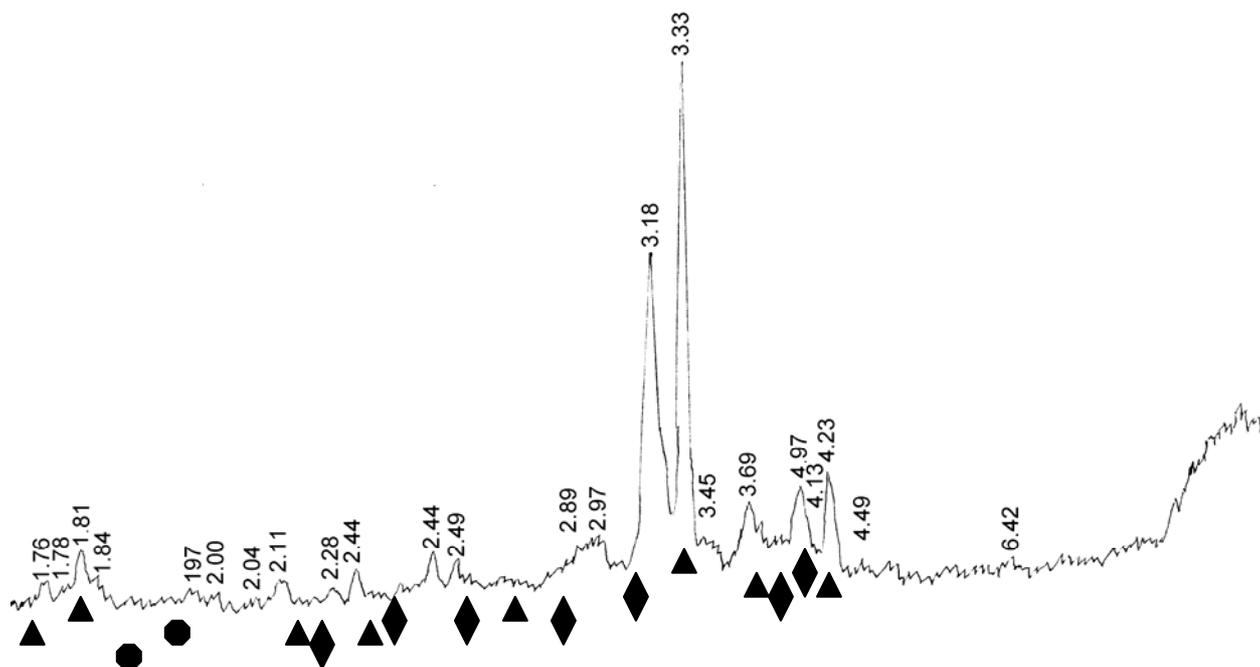


Рис.3.2.3. Дифрактограмма опытной массы М1 обожженной при 1100°С -
▲ -кварц, ◆ анортит, ● - ортоклаз

Образование анортита происходит в интервале 1000-1050°С за счет взаимодействия оксида кальция с продуктами распада глинистых минералов, в частности с метакаолинитом.

Для количественного определения содержание образующихся минералов использовали метод «добавления определяемой фазы»; исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2. Результаты определений для выборочных составов приведены в таб. 3.2.1.

**Результаты количественного рентгеновского анализа
облицовочных плиток**

Состав	Содержание кристаллических фаз, %			
	Кварц, кristобалит	Муллит	Анортит	Ортоклаз
М 1	15	1	9	2
М 2	18	1	8	3
М 3	16	1	9	4

Очевидно, меньшее содержание в указанных опытных составах аморфных продуктов распада глинистых минералов и щелочных оксидов, кристаллизация анортита и наличие кальцийфосфорсодержащего компонента – фторапатита, обуславливают их весьма низкое влажностное расширение, а также малую усадку в процессе обжига. В результате полученные плитки отличаются высокой влагуостойчивостью, что определяет их эксплуатационную надежность. Малая усадка обожженных изделий позволяет значительно облегчить процесс их укладки. Таким образом введение в составе керамической массы оптимального количества кальцийфосфорсодержащего компонента обуславливает формирование малоусадочного влагуостойчивого пространственного Каракаса, обеспечивающего высокие физико-технические свойства изделий.

Электронно-микроскопические исследования керамических половых плитки. Образцы для анализа на электронном микроскопе были приготовлены методом двухступенчатых реплик. На поверхности изотропной полистирольной пленки были получены отпечатки исследуемого образца методом теплового выдавливания. После тщательной отмывки от остатков образца на полистирольную реплику наносили слой платины и углерода в вакуумной установке ВУП-4. Затем

полистиролплатинауглеродная реплика помещалась на опорные сетки и освобождалась от полистирольной пленки методом растворения в органическом растворителе. Полученные Pt/C реплики просматривали в просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100 БР, ускоряющее напряжение 50 кв. разрешение прибора 20Å^0 , самоотчужденная угольная репе. при увеличении 6 тысяч раз.

А)



Б)

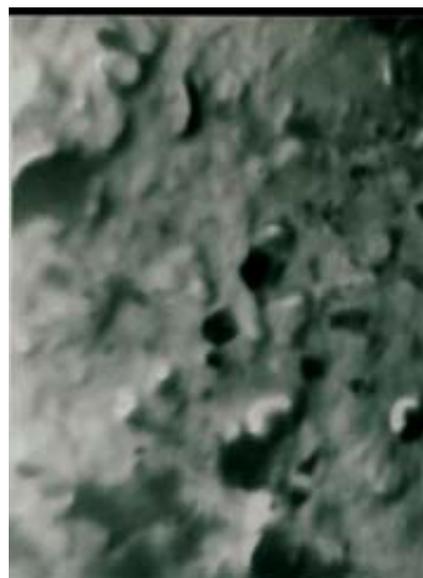


Рис3.2.4. Микроструктура составов М1 и М14 при обожженных при температуре 900°C .

Эти материалы зерно кварца расположен равномерно, размером 0,1-2мкм.

А)



Б)



Рис.3.2.5. Микроструктура составов М1 и М14 при обожженных при температуре 1000°С.

А)



Б)



Рис.3.2.6. Микроструктура составов М1 и М14 при обожженных при температуре 1100°С.

В результате расплава микроструктура нов-сти приобретает или состоит из долиненных волокнистых стяжений стекловидной формы от 3 до 10мкм.

В результате проведенных исследований установлено, что для плиток производственного состава характерны преимущественно изолированные изометричные, часто овальные поры. Характер пористости опытных составов М1 и М13 близок к вышеописанному: щелевидные поры крайне редки, преобладающими являются овальные и почти округлые поры. По видимому, такая пористо-капиллярная микроструктура обеспечивает относительно низкое водопоглощение и соответственно высокую плотность керамических плиток. В то же время микроструктура опытного состава М1 отличается малым количеством изометричных пор, здесь преобладают большей частью щели механической прочности изделий 11,5 МПа.

Данный электронно-микроскопических исследований показали принципиальное сходство пористо-капиллярных структур производственного и опытных составов М1 и М4, хотя температурные условия получения плиток различны температура утильного обжига в первом случае 1100°С, во втором 980°С. Это обстоятельство является подтверждением возможности получения половой плиток при более низких температурах обжига при сохранении высоких физико-технических показателей.

Дифференциально-термический анализ керамических плиток. Полученные результаты дифференциально-термического анализа керамических масс, выполненного с помощью дериватографа фирмы “МОМ” в лаборатории “Физико-химических методов анализа” “НИИСтромпроекта” г.Ташкента, приведены на рис. 3.1, 3.2 и 3.3. Пробы сняты за 100` при нагреве до $\approx 1000^{\circ}$ С. Чувствительность прибора: ДТА 1/10; TG 500 мг (1 деление 5 мг).

Для изучения фазовых изменений и фазовой структуры шлака его образцы подвергли анализу ДТА и рентгенофазовому анализу.

Исходный материал измельчили в агатовой ступке до тонкодисперсного состояния, после чего часть шлака подверглась анализу

ДТА на дериватографе с начальной температуры 20°C до максимальной температуры 1000°C со скоростью подъема температуры 20°C в минуту.



Рис. 3.2.7.(проба№1)

На дериватограмме (рис 3.3.7.) отмечено наличие трех экзо - эффектов и двух эндо- эффекта, свидетельствующих о процессах выделения .

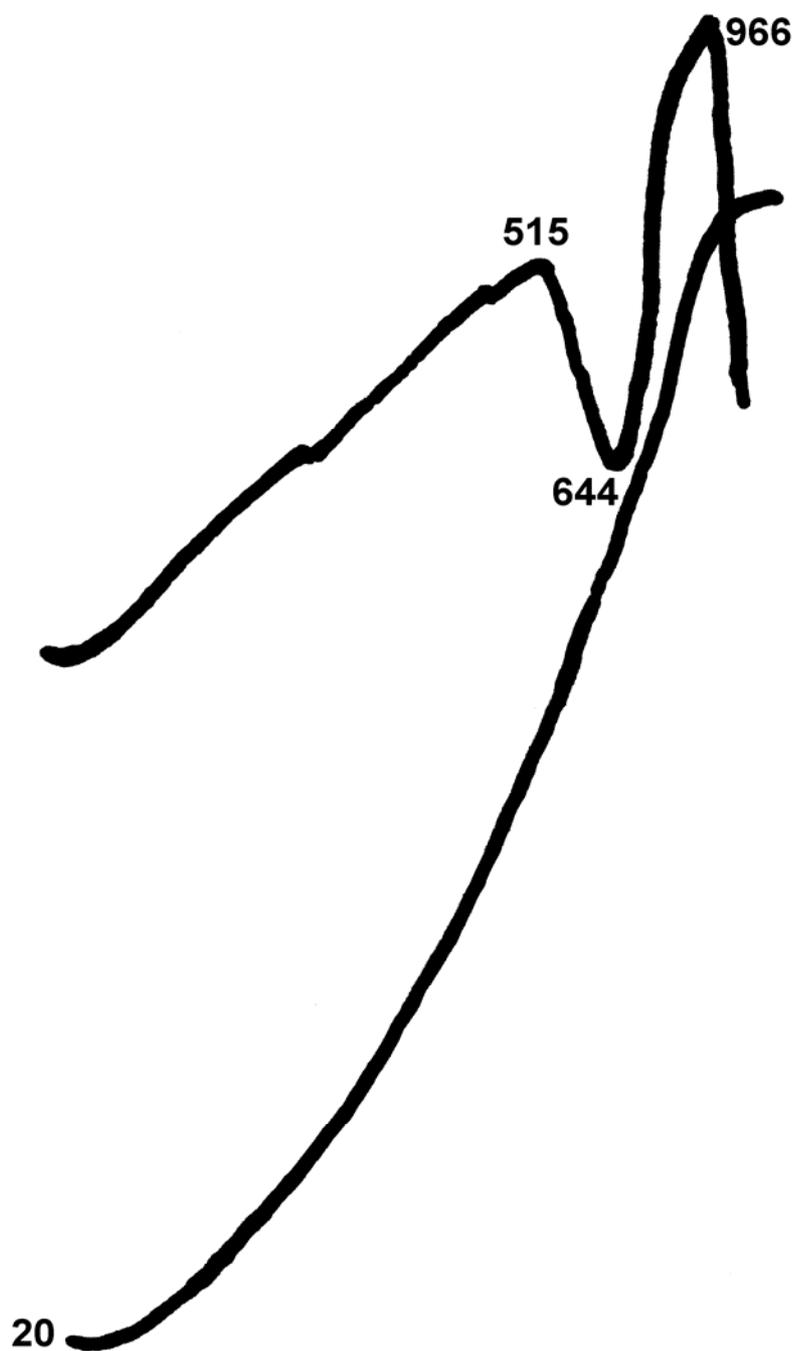


Рис. 3.2.8.(проба№2)

На дериватограмме (рис 3.3.8.) отмечено наличие двух экзо - эффектов и одного эндо -эффекта, свидетельствующих о процессах выделения.

Выводы по главе

1. Исследованы структура и свойства керамических масс. Определено, что данный масс пригоден для получения керамических половых материалов.
2. Определены оптимальные составы для синтеза плитка на основе местного сырья. Изучены физико-технические свойства полученных плитки.
3. Синтезированы керамические материалы на основе полученных масс. Исследование их свойств показало, что разработанные материалы характеризуются высокой прочностью и износостойкостью.

ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК

4.1. Технология получения керамических плиток

Производство керамической плитки мало чем отличается от технологии изготовления прочих изделий из керамики. Независимо от типа керамической плитки, процесс изготовления состоит из следующих этапов :

1. приготовления смеси (порошка или тестообразной массы);
2. формовки;
3. сушки;
4. обжига;
5. сортировки.

Производство глазурованной плитки предполагает ещё один этап, предшествующий обжигу, -нанесение глазури.

В зависимости от метода формовки керамические плитки делаются на:

- прессованные ;
- экструдированные.

Прессованные керамические плитки изготавливают из глиняной порошкообразной смеси с низким содержанием влаги (4-7 %), которая под высоким давлением порядка 200-400 кг/кв.см. сдавливается одновременно в двух направлениях. При этом используется специальный штамп, позволяющий получать плитки с одинаковой плотностью. Под давлением происходит частичная деформация гранул исходного сырья, благодаря которой керамическая плитка приобретает заданные свойства. В настоящий момент 95% керамической плитки формируется именно способом

прессования. Прессованная плитка имеет низко пористую структуру и используется в основном для настилки полов. При работе с прессованной плиткой можно выполнять достаточно узкие разбежки.

Экструдированные керамические плитки получают из тестообразной массы (с содержанием воды 15-20%), которая принимает необходимую форму при прохождении через отверстия экструдера - агрегата, устроенного по принципу мясорубки. Экструдер вытягивает глиняную ленту, которую потом нарезают на плитки требуемой толщины. Часто экструдированная плитка имеет простоватый, несколько деревенский внешний вид, что только добавляет ей обаяния. При этом по точности размеров и сложности формы такая плитка многократно превосходит прессованную, так как форма отверстий экструдера может быть самой причудливой. Плитки, полученные данным способом, по внешнему виду мало отличаются друг от друга и требуемых стандартов. Сегодня экструдирование - наиболее прогрессивная технология изготовления керамической плитки, за которой многие специалисты признают большое будущее.

Существуют ещё литые керамические плитки. Для их производства используют глиняную массу сметанообразной консистенции, которую разливают по формам и высушивают. При таком способе формирования плитки получаются неодинаковыми по размеру и толщине.

Отформованные глиняные заготовки подвергают сушке в специальных сушильных установках с подачей горячего воздуха. На данном этапе из заготовок удаляется вода, необходимая для формовки, но совершенно лишняя для высокотемпературного обжига. С просушенной плитки удаляют пыль.

Следующий технологический этап имеет место только в случае производства глазурованной плитки. Это изготовление глазури и нанесение

ее на высушенную глиняную заготовку. Высушенная заготовка смачивается водой и покрывается веществом белого цвета - ангобом, обеспечивающим хорошее сцепление глазури с основой. Глазурь изготавливается из смеси различных минералов и химических соединений, среди которых каолин, кварцевый песок, фритты, различные окислы и красящие пигменты. Указанные материалы наносятся либо в измельченном виде в процессе формовки, либо в гранулированном виде на раскаленный корпус отформованной плитки. Позже, после высокотемпературного обжига и охлаждения, на поверхности керамического изделия образуется стекловидная масса.

Для нанесения глазури используются различные виды оборудования, которые входят в состав сложных полностью автоматизированных линий. Каждый слой многослойной глазури закрепляется фиксажем. По окончании глазурования плитка обрабатывается специальным материалом, повышающим ее износостойкость. Готовая плитка еще раз просушивается и после этого подвергается обжигу.

О процедуре обжига керамической плитки следует поговорить подробнее. Дело в том, что от него зависят многие технические характеристики плитки, а значит, и ее назначение.

Обжиг керамики производится при высоких температурах. По ходу обжига температура постепенно повышается с 60 до 1000- 1250 гр. по С и даже более (в зависимости от типа изделия). На начальном этапе из плитки испаряется вода и выгорают органические примеси. По мере повышения температуры происходит спекание частиц глиняной массы, благодаря которому она приобретает иные химические свойства и структуру. После нагрева до максимальной температуры плитка резко охлаждается. И если обжиг происходил с нарушением, то охлажденная керамическая плитка теряет цвет и легко разрушается.

От температуры и продолжительности обжига напрямую зависит степень пористости керамической плитки, а значит, и ее технические параметры. До конца 70-х годов прошлого века обжиг керамики производили в туннельных печах непрерывного действия на протяжении 12-24 часов. По мере продвижения плитки по туннелю она сначала нагревалась до нужной температуры, а затем последовательно охлаждалась, и на выходе из печи имела безопасную температуру. В последние 10-15 лет туннельные печи почти повсеместно вытеснили печи быстрого обжига, в которых обжиг керамической плитки продолжается всего 40-70 минут.

Обжиг керамической плитки может быть одинарным или двойным. Одинарный обжиг используется при изготовлении как глазурованной, так и неглазурованной плитки. Двойной обжиг характерен только для глазурованной плитки. В редких случаях предусмотрен и третий обжиг (при нанесении некоторых видов орнамента) .

Двойной обжиг (бикоттура) является более древней технологией производства плитки, покрытой глазурью. На протяжении многих веков керамическую плитку получали в процессе двукратного обжига: сначала обжигали глиняные заготовки, затем наносили на них глазурь и производили повторный обжиг. То есть, при двойном обжиге глазурь наносится на уже обожженую плитку. Из-за продолжительного воздействия высоких температур глина становилась пористой и, как следствие, недостаточно прочной, не говоря уже о больших энергетических и трудовых затратах. Такая плитка не очень-то подходила для создания напольных покрытий и наружной облицовки. Сегодня плитка одинарного обжига, которая может быть глазурованной или неглазурованной, используется, как правило, только для отделки внутренних, так и наружных стен.

Технология одинарного обжига (монокоттура) изначально задумывалась с целью создания водостойкой и высокопрочной плитки для

пола, но в результате стала использоваться для производства большей части керамической продукции, вытеснив технологию двойного обжига. При одинарном обжиге глиняная масса спекается одновременно с глазурью (в случае изготовления глазурованной плитки).

Плитка, прошедшая разное количество обжигов, обладает разными характеристиками. Плитка двойного обжига отличается более пористой структурой, а следовательно, имеет низкие прочностные и морозостойкие характеристики. Поэтому ее используют только для отделки внутренних стен в сухих помещениях. Монокоттура имеет более высокую плотность и вес. Ее лицевая поверхность всегда покрыта глазурью, чаще всего матовой. Некоторые плитки одинарного обжига совсем не поглощают воду и отличаются повышенной морозостойкостью, поэтому ее иногда используют в наружных облицовочных работах.

Сразу же после обжига керамическая плитка проходит испытание на прочность. Ее подвергают давлению 38-40 кг/кв.см.

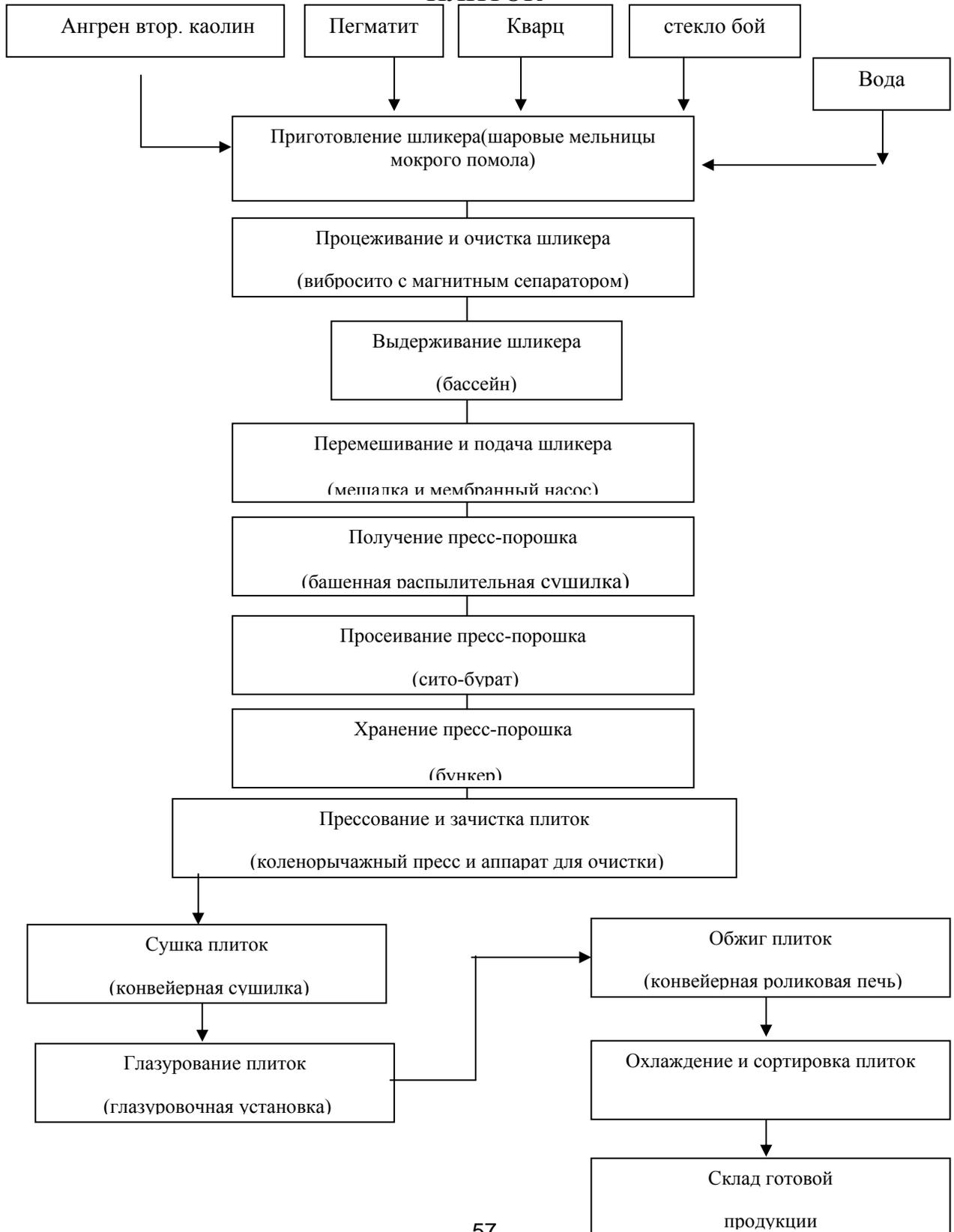
Заключительный этап изготовления керамической плитки - сортировка. В некоторых случаях ему предшествует специальная обработка поверхности плитки (полировка, лощение и т.п.). Сама сортировка преследует сразу несколько целей :

- обнаружение некачественных плиток (брака) ;
- отделение плитки высшего сорта от плитки более низких сортов ;
- группировка плитки каждого сорта по цвету (тону) и размеру (калибру)

Калибр - это реальный размер плитки, который часто отличается от проектного на несколько миллиметров.

Производится сортировка как на глаз, так и при помощи компьютерной техники.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК



Выводы по главе

1. Разработаны технологические параметры производства керамических половых изделий на основе местного сырья.

2. Определены технология одинарного обжига (монокоттура) изначально задумывалась с целью создания водостойкой и высокопрочной плитки для пола.

3. Исследованы, Монокоттура имеет более высокую плотность и вес.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований в работе решены актуальные научно-технические задачи по производству керамических плиток сформулированы следующие основные выводы:

1. На основе составов, отвечающих содержанию каолин 45-50%, кварцевого песка 25-30%, стекло бой 15-20, пегматита 15-20, разработаны керамические композиции для получения половых керамических плиток соростного режима обжига.
2. Облицовочные плитки после обжига на скоростных поточно-конвейерных линиях при температуре 1050-1100 °С обладают высокими физико-техническими свойствами, в частности водопоглощение 3,5-5%.
3. Подробно изучены процессы фазообразования и структурные особенности половой плиток. Фазовый состав обожженных материалов складывается из кристаллов кварца, ортоклаза, муллита и анортита.
4. Выявлен механизм образования в черепке малоусадочного, влагоустойчивого пространственного каркаса, обеспечивающего высокие физико-технические свойства изделий. Установлено, что уменьшение одного из важных эксплуатационных свойств – влажностное расширение – является результатом исследования.
5. На основе проведенных исследований можно констатировать, разработанные масс на основе местных сырьевых ресурсов.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Внедрение разработки в производстве керамических половой плиток позволит оптимизировать процесс обжига за счет ускорения спекания масс содержащих гальванический шлам, повысить качество продукции путем улучшения физико-механических показателей плиток. Внедрение может

быть осуществлено на основе небольшой корректировки состава массы, исходя из конкретных температурно-временных режимов обжига на отдельных поточно-конвейерных линиях, а также вещественных составов и технологических свойств используемых сырьевых материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Т.: Узбекистан.
2. И.Каримов: В Узбекистане разработана и действует антикризисная программа (выступление) 16:13 15.02.2009
3. Статический бюллетень Государственного Комитета по статистике Республики Узбекистан, Ташкент. 2007.
4. Корнилов А.В., Лузин В.П. Эффективные способы переработки глинистого сырья для получения изделий строительной керамики. // Стекло и керамика. – Москва, 2004. - № 1. - С. 24-26.
5. Котлярова Л.В. Эффективность и перспективы использования корректирующих добавок в производстве грубой керамики. // (Россия РГСУ). Материалы Международной научно-практической конференции. «Строительство-98»: - Ростов на Дону. Изд. Ростов. Государственного университета 1998.- С. 82-83.
6. Рахимов Ш.Р., Кадырова З.Р., Эминов А.М. Фазообразование в керамических массах нового состава. // Сб. докл. Межд.научно-практ. конф. - Инновация и информационная технология - 2004, - Ташкент, 2004, - С.96-97.
7. Eminov A.M., Hujamberdiev M.I., Kadirova Z.R., Boyjanov I. Prospective Kaolins in Uzbekistan. Tile & Brick International, 2003, Vol.19, - №4 P.252-257.
8. Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., Голованова С.П., Зубехин А.П., Ратькова В.П. Интенсификация спекания кальцийсодержащих керамических масс. // Стекло и керамика: - М.: 2000. – № 9. – С. 32-34.
9. Рахимов Ш.Р., Кадырова З.Р., Эминов А.М., Байжанов И.Р., Эминов А.А. Керамические облицовочные плитки на основе нетрадиционного сырья. // Респуб. научно-практическая конференция: - Строительные материалы, изделия и проблемы их производства, - Самарканд, 2006, - С. 16-17.
10. Халматов М.М., Калинин В.П. Проблемы переработки техногенных отходов. // Горный вестник Узбекистана. - № 4, 2003г. - С. 10-11.
11. Лемешев В.Г., Петров С.В., Лемешев. О.В. Утилизация техногенных продуктов в производстве керамических строительных материалов. // Стекло и керамика. -2001.- № 3. - С. 17-20.
12. Козубская Т.Г. Использование техногенных отходов в производстве строительных материалов. // Строительные материалы. – М.: 2002. - № 2. - С. 22.

13. Сайбулатов С.Ж., Шевандо В.В., Кулибаев А.А., Брагин Б.А., Идрисов Д.А., Носкова В.П., Сайбулатов С.С. Внедрение производства золокерамических стеновых материалов. // Строительные материалы.- 2002. - № 1.- С. 3-5.

14. Поляков Г.Н., Святская Л.И., Левит И.М. Внедрение технологии производства керамического кирпича с добавкой золы от сжигания осадков сточных вод. // Строительные материалы. М.: 2002. - № 10. - С. 26-28.

15. Международный строительный форум “Интерстройэкспо” - на старте нового века. // Строительные материалы. – 2001. – № 6. – С.40.

16. Козлов А.В., Котляр В.Д. Повышение эффективности стеновой керамики. //Труды Международной научно-практической конференции. «Строительство-98» Москва.: - 2001. – С.88-89.

17. Залыгина О.С., Баранцева С.Е. Утилизация гальванического шлама в производстве стройматериалов. Стекло и керамика, М. 2002. № 4.с.3-6.

18-109. Анализ эффективности систем термической переработки отходов. Managing emissions during hazardouswaste combustion. Doolittle Craig, Woodhull John, Venkatesh Mudumbai. Chem.Eng (USA).2002/109, № 13, с.50-57.

19. Баранова Е.В. Утилизация гальванических шламов в производстве экологически безопасных стеклокерамических композиционных материалов: Автореф. дис.... канд.техн.наук. Пен.гос.архит.строит.акад.Пенза, 2002, 19 с.

20. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., О.В.Ликота Строительно-декоративная окрашенная керамика на основе техногенных отходов. Материалы II-Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий!». Томск. 26-28 ноября 2002г. с.71-73.

21. Elwan V. Characterization of fired sewage waste sludge and using in clay bricks (Свойства обожженного шлама сточных вод и его использование в глиняных кирпичях (Египет). Tabbin Insitute for Metallurgical Studies Cairo). Int. Ceram, J. 2004. 22. № 4, с.45-49.

22. Найденко В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства. - Н.Новгород: «ДЕКОМ». 1999г. 368с.

23. Magalhaes J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A. Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in claybased ceramics (Влияние условий смешивания и состава гальванических шламов на процесс нейтрализации в глиняной керамике). Hasardous Mater. 2004. 106, № 2-3, с.169-176.

24. Лохова Н.А., Макарова И.А., Гура З.И. Новая технология получения стеновой керамики из техногенных масс. Научная конференция с международным участием «Производственные технологии», Рим, Италия, 5-8 декабря, 2003. Успехи современной естествознания. 2003. № 12. с.82.

25. Бурученко А.Е. Оценка возможности использования вторичного сырья в керамической промышленности. Строительные материалы. 2006. №2, с.44-46.

26. Попенко Г.С. Утилизация некоторых видов отходов в производстве керамических плиток. Доклады 1-Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». 5-6 февраля 2004г. Харьков, С.125.

27. Плескач А.М. Пути решения проблемы гальванических отходов. Доклады 1-Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». 5-6 февраля 2004г. Харьков, С.147.

28. Ермаченко А.Б., Ермаченко Т.П., Пономарева И.Б., Котов В.С. Эколого-гигиенические аспекты использования шламов гальванических производств при производстве асфальтобетонов. Доклады 1-Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». 5-6 февраля 2004г. Харьков, С.155.

29. Кара-сал Б.К., Сат К.Л., Ондар Э.Э. Получение керамических облицовочных изделий на основе сырья Тувы. Естественные и технические науки. 2004, № 6, с.166-167.

30. Ильина В.П., Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Инина И.С. использование техногенного минерального сырья Карелии для получения керамической плитки. «Строительные материалы».2006. №2. с.44-46.

31. Кордииков В.Д. Разработка технологии пигментов и пигментов наполнителей на основе железосодержащих отходов.: Автореф.дис....канд. техн. наук. / Бел. гос. ун-т . Минск, 2001. С.18.

32. 08.17-19М.122. Технология Fresh-Color. Fresh-Color. Int. Ceram. ./ . 2007. 25. № 6. С. 57. 58. Англ

33. 08.17-19М.123. Кислотоупорные изделия на основе гранодиорита, фельзита и бускульской глины. Кахцеев И. Д. Устпьянцев В. М., Павлова И. А., Матвеева О. Л. (Уральский госуд. технич. университет, г. Екатеринбург). Стекло и керамика. 2008, № 3, с. 26-30, 39. Библ. 2. Рус.

34. 08.17-19М.118П. Керамическая масса: Пат. 2318775 Россия, МПК С 04 В 33/132 (2006.01). Щепочкина Ю. А. № 2006124999/03; Заявл. 11.07.2006; Оpubл. 10.03.2008. Рус.

35. 09.06-19М.96. Выбор глинистой связки для набивной муллитокорундовой массы для футеровки сталеразливочного ковша. Шевцов Р. Н., Третьякова Ю. Ю., Пилипчатип Л. Д. Вопр. химии и хим. гтехнол. 2008, № 3, с. 89-92, 126, 130, 134. Библ. 5. Рус.; рез. англ., укр.

36. 09.05-19М.2СМ. Нанопроцессы в технологии строительных материалов Бердов Г. Изырянова В. Н., Машкин А. Н., Хританков В. Ф. Строит, матер. 2008' № 7, с. 76-80, III. Рус.

37. 08.18-1UM.1. Некоторые актуальные чадами со«ременного строительного материаловедения Строкова В- В., Жерноаский И. В. Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева

«(.иона в технологии строительных и технических материалов'- Материалы 3 Международной научной конференции, Сыктывкар. Республика Коми, 25-27 сент., 2007. Сыктывкар 2007. с. 181 Рус.; рез англ.

38. 08.18-19М.2. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации. Чернышов Е. М., Артамонова О. В., Коротких Д. Н., Макеев А. И., Потамошнева Н. Л., Славчева Г. С. Строит, матер. 2008. Nt 2, с. 32-36. Библ. 15. Рус.

39. 08.18-19М.3К. Каменное литье, его производство, применение и совершенствование: Учебное пособие. Черный А. А. Пенза ПГУ. 2008. 76 е.. ил Библ 8

40, 08.18-19М.4. Повышение качества кварцевого песка с помощью бактериального выщелачивания железа и других глинистых минералов. Bacterial clay release and iron dissolution during the quality improvement of quartz sands. Styriakova Iveta, Styriak Igor, Malachovsky Pavol, Vetera Z, Kolousek David Hydrometallurgy 2007. 89. N? 1-2, с 99-106. 8 ил.. 1 табл.. Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences Watsonova 45. 043 53 Košice, Словакия карт. Библ 18 Англ.

41. 08.18-19М.4. Повышение качества кварцевого песка с помощью бактериального выщелачивания железа и других глинистых минералов. Bacterial clay release and iron dissolution during the quality improvement of quartz sands. Styriakova Iveta, Styriak Igor, Malachovsky Pavol, Vetera Z,

Kolousek

David Hydrometallurgy 2007. 89. № 1-2, с 99-106. 8 ил . 1 табл.. Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences Watsonova 45. 043 53 Košice, Словакия карт. Библ 18 Англ.

42. 08 18-10М.5. Разработка способа органоминеральной модификации природных альюмоликатов для производства гидроизоляционных материалов

набухающего типа Юлин В. А., Кнатько В. М., Кнатьком. В. Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева" логии строительных и технических материалов. Материалы/ 3 Межпородной научной конференции, Сыктывкар Республика Коми, 25-27 сент., 2001. Сыктывкар. 2007. с. 192-193 Рус.; рез. англ.

43. 00.02-19М.14. Легкоплавкие глины гжельского месторождения / Логинов В М.. Югай НС// Стекло и керамика — 1999 — № 7 — С 27-29 — Рус

44. 00.02-ЮМ. 15- Исследование свойств глауконит содержащих пород Республики Татарстан и их применение в производстве строительных материалов / Воронежский Н Е.. Тюрин А Н Аблямитов П О.. Каймаков А. И. /7 Современ. Пробл. строит, материаловед 4 Акад. чтения РААСН. Пенза 24-26 марта. 1998: Матер. междунар. науч.-техн конф. Ч 1 — Пенза. 1998 — С 111-112 — Рус.

45. 00.02-19М.138. Увеличение мощностей производства неглазурованных плиток для пола на фирме BYLANDT. Production capacity increase at de bylined pavers works / Brunk Wolfgang // Ind. ceram et verr — 1998 — №12-С. 750-756.— Парал. фр , англ.

46. 00.02-19М.139. Печь фирмы Nabertherm для моделирования процесса ускоренного обжига. Der Simulation fen // Zeeland.

1999 __ 52, № 8.— С. 74-75 — Парал. нем. англ.

47. 00.04-19М.127. Производство керамической плитки в Испании. L'industrie espagnole des carreaux ceramiques // Ind. ceram. et verr — 1999 — № 1.— С. 12-16.— Фр.

48. 00.04-19М.128П. Составы для керамических плиток. Compositions for ceramic tiles: Заявка 2326877 Великобритания, МПК⁶ С 04 В 33/13 / Scarth Evitt Timothy Strevens; G.B.C.T Ltd.— № 9806065.0; Заявл. 20.3.98; Оpubл. 6.1.99; НПК С1J

49. 00.04-19М.129. Новая технологическая оснастка для высокотемпературного горячего прессования / Язев В. А., Бекетов А. Р., Карташов В. В. // Огнеупоры и техн. керамика.— 1999.— № 7.— С. 40-41.— Рус.; рез. англ.

50. 00.03-19М.128. TECHNOMIX производит готовые смеси для [получения] плиток. Techno mix produces readymade mixes for tiles // Ind. ceram. et verr.— 1998.— № 11.— С. 691-694.— Парал. (pp., англ.

51. 00.03-19М.129. Рациональное использование энергии при изготовлении керамической плитки. Usage rationnel de l'energie dans les proc^d4s de fabrication des carreaux ceramiques / Nasseti G., Ferrari F., Fregni A., Maestri G. // Ind. ceram. et verr.— 1998.— № 12.— С. 734-737.— Фр.

52. 01.24-19М.165. Использование габбро в производстве облицовочных керамических плиток Косенко В. Г., Протасова Л. Г. (Россия, Малышевские рудоправление, Уральский гос техн. ун-т. Стекло и керамика. 2001, № 7, с. 28-29, 35. Рус

53. 01.24-19М.166. Шламовые отходы ТЭС — сырье для производства керамических изделий Мадоян А. А., Яценно Н. Д., Тарабпина Н. В., Ратьпова В. П., Нубарьян А. В. (Россия. НГТУ) Международная научно- практическая конференция "Строительство - 98", Ростов• на-Дону, [199\$) Тезисы докладов секции института строительные технологий и материалов. Ростов н/Д Изд-во Ростов гос. строит ун-та 1998, с. 109-110. Рус

54. 01.24-19М.167. Керамические строительные материалы с использованием полевошпатных отходов. Шильцина А. Д., Селиванов В. ПЛ., Селиванов Ю. В. (Россия, Хакасский техн. ин-т, КГГУ, г. Абакан).

Международная научно-практическая конференция "Строительство - 98", Ростов-на-Дону, [1998]: Тезисы докладов секции ин- " ститута строительных технологий и материалов. Ростов н/Д: Изд-во Ростов, гос. строит, ун-та. 1998, с. 111-112. Рус.

55. 01.24-19М.168. Применение кальцитсодержащих туфов в технологии изготовления облицовочных плиток. Шильцина А. Д., Селиванов В. М., Селиванов Ю. В. (Россия, Хакасский техн. ин-т, КГТУ, г. Абакан). Международная научно-практическая конференция "Строительство - 98", Ростов-на-Дону, [1998]: Тезисы докладов секции института строительных технологий и материалов. Ростов н/Д: Изд-во Ростов, гос. строит, ун-та. 1998, с. 113-114 Рус.

56. 01.23-19М.154. Процесс LAMINA — новая концепция керамических облицовок. Le procedf LAMINA®, nouvelle conception du revetment cerameque / 2001, № 965, с. 748-750. Парал. фр., англ.

57. 01.21-19М.145. Керамическая плитка Испания 1 международном салоне а Валенсии CE VIS AMA ЭОК Carreaux ceramiques d'Espagne S CEVISAMA 2001. Ind. eermif •err. 2001, № 967, с. 84-86. 88. 89. Парал фр . англ.

58. 01.21-19М.146. R.A.K. Ceramics заказывает новую линию по производству керамической плитки. RAJ Ceramics commande une nouvelle ligne de fabrication de carrm hid. ceram. et verr. 2001, Ms 967, с. 81. Парал фр . англ.

59. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Госгеолтехиздат, 1957. с -868.

60. WWW-МИНКРИСТ (2007). Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов // <http://datebase.iem.ac.ru/minicrist>.

61. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наук, 1969. с - 269.
62. Иванова В.П., Касотов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов горных пород. – Л.: Недра, 1974. с - 254.
63. Применение электронного микроскопа для исследования стекла. – М.-Л.: Изд. МГУ, 1955. с - 316.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. «Умидли кимёгарлар-2009» Научно-технической конференции молодых ученых: докторантов, аспирантов, научных сотрудников и студентов бакалавриата и магистратуры. Ташкент-2009, Том 1, С.142-143.